

「次世代エレクトロニクスデバイスの創出に資する
革新材料・プロセス研究」
平成20年度採択研究代表者

H23 年度 実績報告

松井 真二

兵庫県立大学 高度産業科学技術研究所・教授

超高速ナノインプリントリソグラフィ技術のプロセス科学と制御技術の開発

§1. 研究実施体制

(1)「兵庫県立大」グループ

- ① 研究代表者:松井 真二 (兵庫県立大学 高度産業科学技術研究所、教授)
- ② 研究項目
 - ・量産離型

(2)「産総研」グループ

- ① 主たる共同研究者:廣島 洋(産業技術総合研究所 集積マイクロシステム研究センター、研究チーム長)
- ② 研究項目
 - ・容積均一化モールドの開発と凝縮性ガスを利用したインプリント評価

(3)「大阪府立大」グループ

- ① 主たる共同研究者:平井 義彦(大阪府立大学 大学院工学研究科、教授)
- ② 研究項目
 - ・レジストの充填, 気泡発生メカニズム解析
 - ・レジストの離型メカニズム解析

(4)「東北大」グループ

- ① 主たる共同研究者:中川 勝 (東北大学 多元物質科学研究所、教授)
- ② 研究項目
 - ・1nm 未満の離型分子層の開発 蛍光レジストを用いた離型分子層の評価
 - ・光反応性密着分子層の開発 倒壊力測定による密着分子層の評価

§ 2. 研究実施内容

(兵庫県立大学)

離型力の雰囲気ガス効果の評価

ステップアンドリピート(S&R)型 UV ナノインプリント装置を用いて、大気中、ペンタフルオロプロパン(PFP)ガス雰囲気、He ガス雰囲気で繰り返し UV ナノインプリントを行い、各雰囲気における離型力評価を行った²¹⁾。また、併せてモールド表面に成膜した離型膜の評価も水滴接触角測定法により評価した。実験では 6mm 角の石英モールドを用いた。そのモールド上には 2.4mm 角エリアにライン幅 200nm、ピッチ 400nm のラインアンドスペースが描かれている。このモールドサイズを使用することにより、6 インチウェハ前面に 225 回のステップアンドリピート UV ナノインプリントを行う事が可能である。離型膜として FAS-13 を用い、ディップコーティング法で成膜した。レジストには PAK-01-200 を用いた。プリベークは 80℃で 1 分間である。インプリント圧力 2.5MPa で実施し、各ガス雰囲気下で 225 回ずつステップアンドリピート UV ナノインプリントを行った。

図 1 に各ガス雰囲気時の離型力を示す。He ガス雰囲気の場合、大気中に比べ離型力が増加し、ばらつきも大きくなる事が確認された。一方で、PFP ガス雰囲気下では離型力が著しく低下し、ばらつきもほとんどなくなった。これらの結果から、PFP 雰囲気で UV ナノインプリントを行う事で、モールド引き離し時の離型膜へのダメージの低減が期待される。また、ウェハ 1 枚(225 回)へのインプリントが終わるごとにモールド表面の水滴接触角測定を行った。図 2 に各雰囲気における接触角の変化を示す。大気中を基準とした場合、He ガス雰囲気では大気中よりも早く接触角が低下している事が確認された。この結果は離型力の観点から考えても妥当な結果だと思われる。一方、PFP ガス雰囲気の場合は接触角の低下が非常に緩やかになっている。また、ナノインプリント回数が大気中や He ガス雰囲気の場合に比べ倍以上に増加する事が実証された。

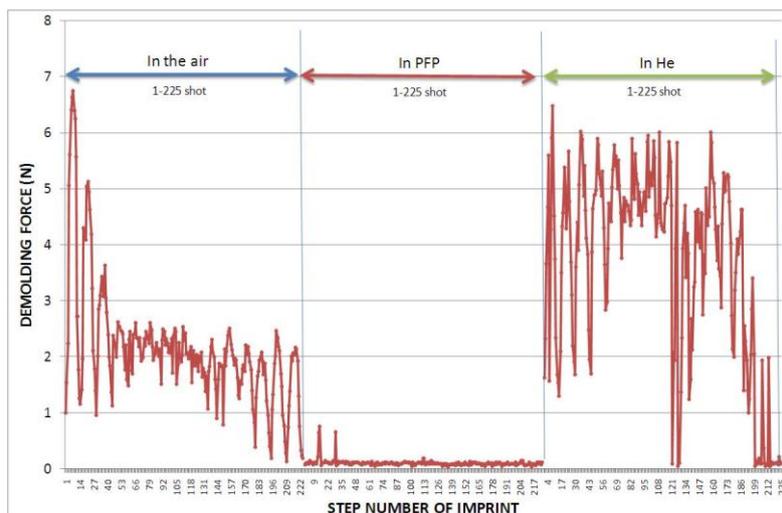


図 1 大気中、PFP ガス雰囲気、He ガス雰囲気の離型力比較

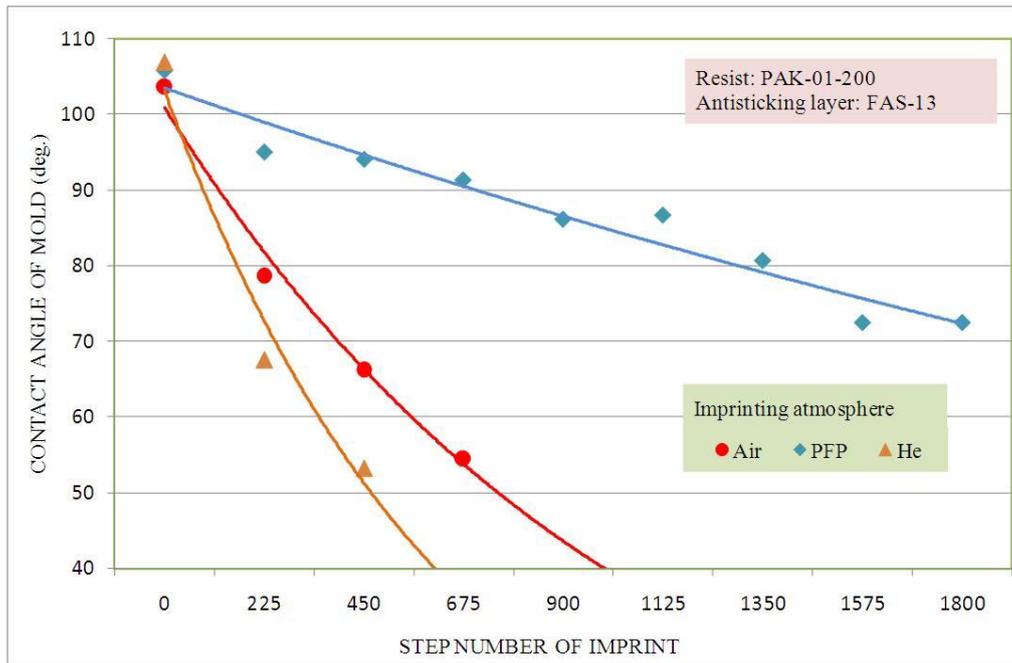


図2 大気中、PFP ガス雰囲気、He ガス雰囲気インプリント後の
モールド離型膜上の水滴接触角

(産業技術総合研究所)

モールド全域用のリアルタイム充填観察システムによるPFP雰囲気充填プロセス評価

超高速ナノインプリントを実現するために、凝縮性ガスペンタフルオロプロパン(PFP)による高速充填を図っている。PFP を利用する場合、ガスを捕獲されない様にガスの排気経路を確保する必要がなく、モールド面全域で同時に同様の充填現象を実現することが可能なため、高速の充填プロセスが期待できる。しかしながら、実際には樹脂の移動やモールドのパターン密度の不均一性により、充填時間のばらつきがあると考えられ、完全充填時間の正確な評価のためにはモールド全域での観察が必要になる。このため、暗視野照明法を利用したモールド全域用のリアルタイム充填観察システムを構築し充填プロセスを評価した。観察では、石英モールドと同様の屈折率を有する光硬化樹脂を使用し、観察システムの軸外から照明することにより、完全充填では鏡面反射により観察システムで光が検出されず暗く、不完全充填ではモールドパターンと捕獲されたガスとの界面での散乱によりその部分が明るく観察される。10 mm 角の石英モールドの中央 5 mm 角部分に 80 μm 角のパターン領域が 200 μm ピッチで配置し、個々の領域は 1 μm 線幅のラインアンドスペース(L/S)パターンで縁取りされ、その内部に 45, 65, 90 nm 線幅の L/S パターンが深さ 90nm で掘られている。図 3 はモールド全域が未充填の場合の観察結果であり 1 μm 幅の縁取り部分が判別できる。図 4 は大気中プロセスの場合であり、パターンのない領域においても大気はかなり捕獲されているのが分かる。図 5 は PFP 中プロセスで

の接触途中の状況であるが、パターン部からの散乱がなく PFP 中ではモールドと樹脂が接触後直ちに充填が完了していることが分かった。

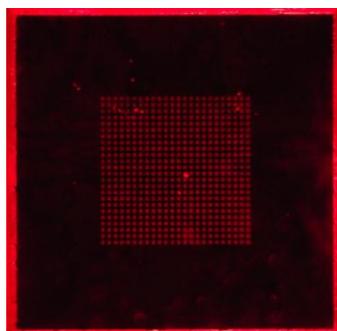


図3 接触前の暗視野像

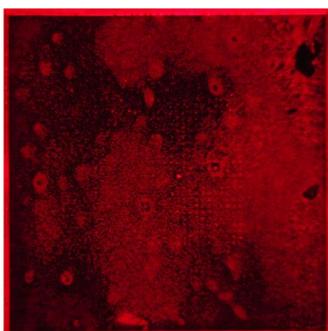


図4 大気中プロセス

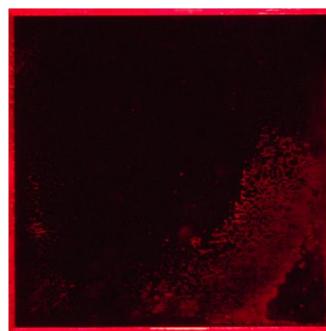


図5 PFP 中プロセス

ナノインプリントリソグラフィでは残膜除去を行うために残膜が薄いのが好ましいが、残膜が薄くなるにつれ粘性抵抗が大きくなり長い充填時間が必要になる。このため、20nm 程度の実用的な残膜条件で、数 10nm の微細パターンを形成する場合の充填速度を上記に示したモールドを利用し検証した。パターンの一部を顕微鏡でリアルタイム観察したところ、この様な低残膜条件において、PFP 環境では樹脂充填は 0.6s で完了していることが分かった。この場合、パターン間のパターンのない部分の面積により充填時間が律速されており、高いパターン密度を有する現実的なパターンレイアウトではより高速の充填が期待できる。また、PFP 中では大気中の場合と比較して約 80 倍高速な樹脂流動が観察され、微細パターンの無いこれまでの実験と比較しても、より高速な樹脂充填が実現されていることが分かった。大気中でも PFP 中でも微細パターンにより大きな毛細管力が働くが、大気中ではそれを打ち消すように捕獲された大気の圧力が上昇するのに対し、PFP 中では圧力上昇が起こらず、大きな毛細管力がそのまま高速充填に寄与しているものと考えられた。

(大阪府立大学)

(1) PFP ガス雰囲気ナノインプリントでの高スループット性能をシミュレーション予測

凝縮性ガス(PFP)を用いた UV ナノインプリントプロセスの有効性を検証するため、実験では検証困難なナノサイズパターンへのレジスト充填挙動について、シミュレーション解析を行った結果、以下の知見を得た。

① 真空雰囲気中との充填速度の対比

図 6 に、大気、真空、PFP ガス雰囲気中での、モールドへのレジスト充填挙動の解析結果を示す。PFP ガスによる気泡の解消効果(図 6-a)が再現されている。また、真空中との対比では、真空中でのプロセスと変わらない高速充填性が実現できることが(図 6-b)示され、PFP ガスによるプロセスの有効性を検証した。

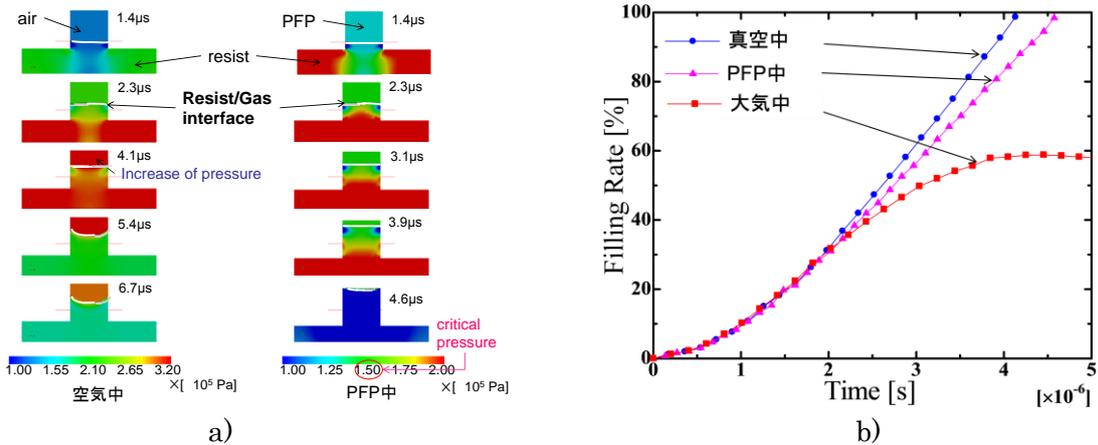
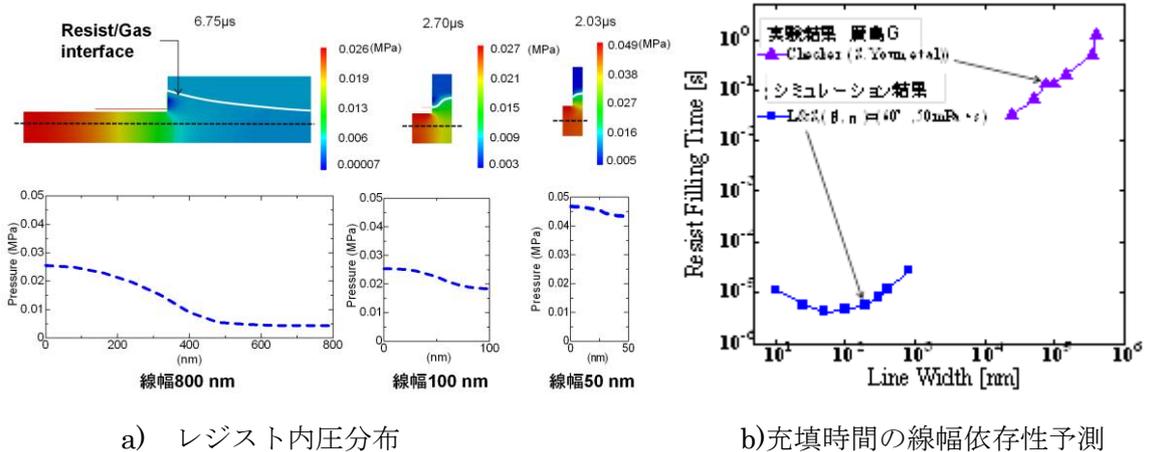


図 6. PFP ガス雰囲気中でのレジスト充填状態のシミュレーション解析(線幅 100nm)。

② レジスト充填時間のパターン線幅依存性の解析

実験では検証が困難な、線幅 20nm レベルのナノパターンへのレジスト充填挙動をシミュレーションした。



a) レジスト内圧分布

b) 充填時間の線幅依存性予測

図 7 レジスト充填状態の線幅依存性のシミュレーション(レジスト:PAK01)。

図 7-a にレジスト内圧分布の線幅依存性を示す。およそ 100nm 以上のパターンでは、モールドによるレジストの圧搾流が支配的となるが、100nm 以下のパターンでは、レジスト表面張力によるラプラス力により、パターン内への充填力が低下することが予測できた。

図 7-b には、各線幅におけるレジストの充填時間のシミュレーション結果(■)と、広島 G の実験結果(▲)を示す。パターンサイズの大きい領域では、充填時間がパターンサイズに比例して増大することが示されている。これは、実験結果とも一致し、横方向への充填時間で律速されることを示している。一方、100nm レベルのナノサイズのパターンでは、図-a にも示したように、レジストの表面張力の影響が顕在化し、微細化に伴い充填時間が増大することが予測できた。しかし、その時間は数から数十マイクロ秒程度であり、スループットへの影響は極めて少ないことが予測できた。

(2) 離型モデルに関わる物理パラメータの抽出手法の構築

レジストの離型/メカニズムを解析するうえで、レジスト/モールド間の表面エネルギーは、離型に係る重要な要素の一つである。そこで、昨年度ならびに今年度導入した離型

評価モジュールとアタッチメントにより、図 8-a に示すような実際のモールド材料、レジスト膜厚を用いて、レジストをモールドから劈開剥離する状態をその場測定できる離型評価システムを構築した。これを用いて、駆動系より供給された全エネルギーから、基材やレジストの変形エネルギーを考慮して、破壊力学に基づいてレジスト/モールド間の表面エネルギーを評価した。図 8-b に、離型剤(OPTOOL)の有無による表面エネルギーの抽出結果を示す。計測系の剛性(基材厚さ)に依存せず、剥離時の表面エネルギーが評価できている。これにより、材料, プロセス条件, パターン依存性などを含めて、離型プロセスのモデル化とメカニズム解析をおこなう評価方法を構築した。

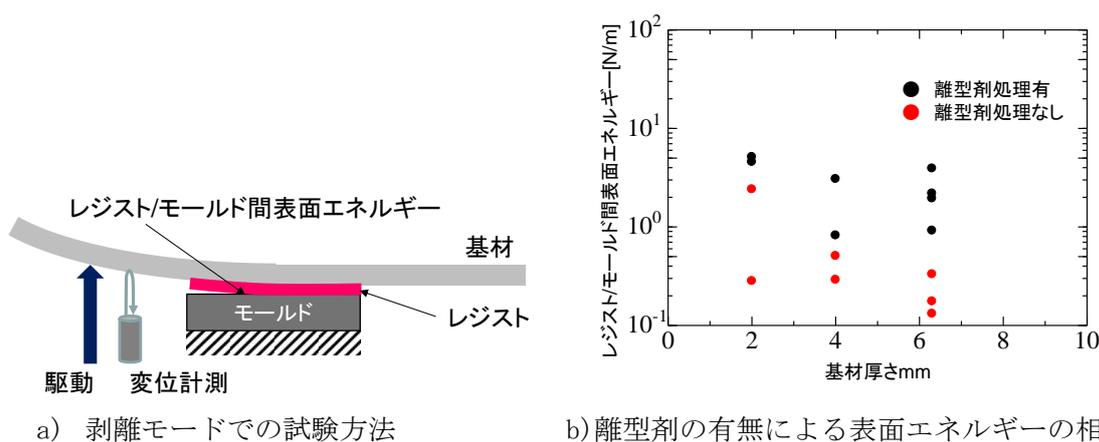


図 8 離型評価モジュールによるレジスト/モールド間表面エネルギーのその場計測。

(東北大学)

好適な離型分子層及び密着分子層に対して小さな離型エネルギーを示す光硬化性組成物の開発

光硬化性組成物のはく離特性力学評価と蛍光レジストによるモールド表面の蛍光強度評価から分子側鎖長約 1nm の離型剤 FAS13(tridecafluoro-1,1,2,2-tetrahydrooctyl-trimethoxysilane)を気相化学表面修飾法(CVSM 法)で製膜した単分子膜がシリカモールドの好適な離型分子層であり、走査型プローブ顕微鏡を用いた孤立樹脂パターンの倒壊力評価から CVSM 法で 3-(acryloyloxy)propyltrimethoxysilane から製膜した単分子膜がシリコンウエハに適した密着分子層であるという前年度の研究成果に基づき、本年度は、上記の離型分子層と密着分子層を使用した際に、離型を繰り返しても小さな離型エネルギーを維持でき、シリカモールドへの応力発生が小さい量産離型に好適な光硬化性組成物の開発を進めた。

ジアクリレート 70PA を主剤とする本プロジェクト基準樹脂のはく離時に生じる垂直応力成分とせん断応力成分のエネルギー測定から、下記の知見を得た。① tridecafluoro-1,1,2,2-tetrahydrooctane-1-ol を基準樹脂に少量添加することにより、はく離エネルギーの垂直応力成分が減少するのに対して 1-octanol では変化が見られないことから、フルオロアルキル含有アルコールが離型促進効果を示すことが明らかとなり、数種類の離型促進剤を発見した。②広島法で用いる凝縮性ガスペンタフルオロプロパン(PFP)下においても離型促進効果を示すフルオロアルキル化合物が存在することがわかった。③PFP 雰囲気下で添加剤を含まない基準樹脂と大気雰囲気下で添加剤を含む基準樹脂のはく離エ

エネルギーが同等であることから、PFP 分子自体が樹脂表面に吸着・吸収されて離型促進効果を示すことがわかった。④フルオロアルキル含有アルコールの添加によりせん断はく離エネルギーが小さくなり、その変動も抑制されることがわかった。

化学構造の異なる 6 種類のジアクリレートを主剤に用いてそれぞれの蛍光レジストを調製して、離型剤 FAS13 で修飾されたシリカモールドへの樹脂の付着を蛍光強度により評価し、離型時の離型エネルギーを調べた結果、次の知見を得た。①極性官能基である水酸基を有する化合物はモールドへの樹脂付着が小さい。②芳香環を有する化合物の方がモールドへの樹脂付着が小さい。③アクリレート化合物よりメタクリレート化合物の方がモールドへの樹脂付着が小さい。④水酸基と芳香環を有するメタクリレート化合物がモールドへの樹脂付着が最も少なく、離型エネルギーも小さいことが明らかとなり、力学的に強度の高い樹脂では離型分子層と硬化樹脂層の界面で破断が良好に起こることが示唆された。

産総研の広島グループでは PFP 雰囲気下で光ナノインプリント成型を行うとラインエッジラフネスが大きくなる現象を報告している。本研究実施中にも種々のアクリレート系光硬化性組成物が PFP を吸収する現象が起こることがわかり、光硬化性組成物に含まれるアクリレート主剤の化学構造と PFP ガス吸収量の関係を詳細に調べた。PFP ガスを吸収しやすいアクリレート化合物は溶解度パラメータ(sp 値)が 18~22 の範囲にあることが明らかとなった。図 9 に示すように、PFP 雰囲気下での光ナノインプリント成型において、PFP ガスを吸収しやすい樹脂は、硬化収縮が大きく、樹脂パターンの高さを減少させるだけでなく、成形樹脂表面の粗さを増大させることが明らかとなった。PFP ガスを吸収しにくい化学構造のアクリレート主剤を選択することで表面粗さ約 1nm まで抑制できることを示した。

上述の研究により独自に開発したラジカル重合型アクリレート系光硬化性組成物を用いて、23nm のラインパターン形成を行えることを確認した。

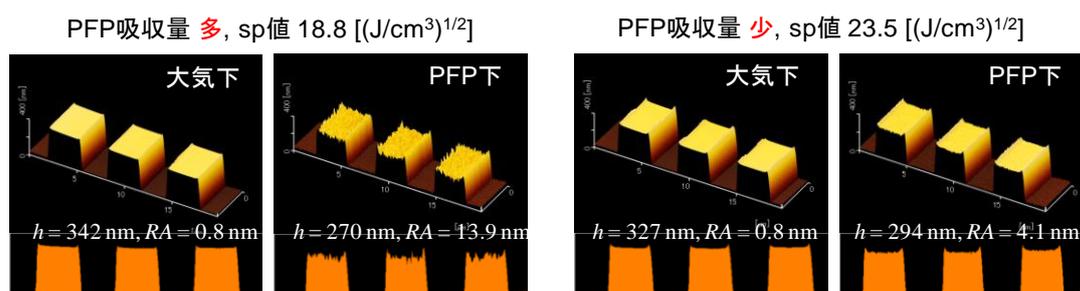


図 9 異なる溶解度パラメータ(sp 値)を示すアクリレート化合物からなる光硬化性組成物を大気下と PFP 下で光ナノインプリント成型した硬化樹脂パターンの原子間力顕微鏡像。

§3. 成果発表等

(3-1) 原著論文発表

●論文詳細情報

1. Makoto Okada, Masayuki Iwasa, Hiroshi Hiroshima, Yuichi Haruyama, Kazuhiro Kanda, and Shinji Matsui, “Adhesion and frictional force measurements employing scanning probe microscopy in a pentafluoropropane gas atmosphere”, *J. Vac. Sci. Technol. B* 30, pp. 011601-1-011601-3, 2012 (DOI: 10.1116/1.3665989)
2. Makoto Okada, Hiroto Miyake, Shuso Iyoshi, Takao Yukawa, Hidekazu Takeuchi, Yuichi Haruyama, and Shinji Matsui, “Evaluation of fluorine additive effect on cationic UV-nanoimprint resin”, *J. Vac. Sci. Technol. B* 29, pp. 06FC04-1-06FC04-4, 2011 (DOI: 10.1116/1.3653513)
3. Makoto Okada, Yuichi Haruyama, Kazuhiro Kanda, and Shinji Matsui, “Suitability of thin PDMS as an antisticking layer for UV nanoimprinting”, *J. Vac. Sci. Technol. B* 29, pp. 06FC09-1- 06FC09-5, 2011 (DOI: 10.1116/1.3653226)
4. Yuji Kang, Makoto Okada, Shinya Omoto, Yuichi Haruyama, Kazuhiro Kanda, and Shinji Matsui, “Room temperature nanoimprinting using spin-coated hydrogen silsesquioxane with high boiling point solvent”, *J. Vac. Sci. Technol. B* 29, pp. 06FC03-1-06FC03-3, 2011 (DOI:10.1116/1.3653227)
5. Yohei Sawada, Yuichi Haruyama, Kazuhiro Kanda, Shinji Matsui, Makoto Okada, Hiroto Miyake, Takeshi Ohsaki, Yoshihiko Hirai, and Hiroshi Hiroshima, “Evaluation of the curing process of UV resins in a 1,1,1,3,3-pentafluoropropane gas environment by photo differential scanning calorimetry and Fourier transform infrared spectroscopy”, *J. Vac. Sci. Technol. B* 29, pp. 06FC05-1-06FC05-4, 2011 (DOI:10.1116/1.3656022)
6. Yuji Kang, Makoto Okada, Yasuki Nakai, Yuichi Haruyama, Kazuhiro Kanda, and Shinji Matsui, “Mechanical characteristics of imprinted nanostructures fabricated with a poly(dimethylsiloxane) mold”, *J. Vac. Sci. Technol. B* 29, pp. 06FC10-1-06FC03-6, 2011 (DOI:10.1116/1.3657520)
7. Mika Chinen, Yohei Sawada, Yuichi Haruyama, Shinji Matsui, Makoto Okada, and Hiroshi Hiroshima, “Characterization of pentafluoropropane dissolved UV-nanoimprint resin”, *J. Vac. Sci. Technol. B* 29, pp. 06FC18-1- 06FC18-5, 2011 (DOI:10.1116/1.3662856)
8. Yuji Kang, Shinya Omoto, Yasuki Nakai, Makoto Okada, Kazuhiro Kanda, Yuichi Haruyama, and Shinji Matsui, “Nanoimprint replication of nonplanar nanostructure fabricated by focused-ion-beam chemical vapor deposition”, *J. Vac.*

- Sci. Technol. B 29, 011005-1-011005-5 (2011) (DOI:10.1116/1.3524289)
9. Qing Wang and Hiroshi Hiroshima, "High temporal resolution measurements of shrinkage characteristics of UV nanoimprint resin", *Journal of Photopolymer Science and Technology*, vol. 24, No. 1, pp.95-100, 2011. (DOI:10.2494/photopolymer.24.95)
 10. Sung-Won Youn, Sang-Cheon Park, Qing Wang, Kenta Suzuki and Hiroshi Hiroshima, "A Study on Quartz Multi-tier Mold Fabrication Using Gray Scale Laser Beam Lithography", *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 50. No. 6, pp. 06GK03-1-5, 2011. (DOI: 10.1143/JJAP.50.06GK03)
 11. Kenta Suzuki, Sun-Won Youn, Qing Wang, Hiroshi Hiroshima and Yasuhiro Nishioka, "Fabrication of Capacity-Equalized Mold with Fine Patterns", *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 50. No. 6, pp. 06GK04-1-6, 2011. (DOI: 10.1143/JJAP.50.06GK04)
 12. Qing Wang, Hiroshi Hiroshima, Sun-Won Youn and Kenta Suzuki, "Effects of granularity of patterns in a capacity-equalized mold used for UV nanoimprint lithography", *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 50. No. 6, pp. 06GK08-1-6, 2011. (DOI: 10.1143/JJAP.50.06GK08)
 13. Hiroshi Hiroshima and Kenta Suzuki, "Study on change in UV nanoimprint pattern by altering shrinkage of UV curable resin", *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 50. No. 6, pp. 06GK09-1-5, 2011. (DOI: 10.1143/JJAP.50.06GK09)
 14. Qing Wang and Hiroshi Hiroshima, "Anisotropic filling processes of cavities in UV nanoimprint", *Journal of Vacuum Science and Technology B*, vol. 29, No. 6, pp. 06FC19-1-5, 2011. (DOI: 10.1116/1.3662889)
 15. Tomoki Nishino, Ryouyusuke Suzuki, Hiroaki Kawata and Yoshihiko Hirai, 'Dependence of de-molding force on process conditions in UV nanoimprint', *J. Photopolymer sci. Technol.* 21,pp.101-104(2011).
 16. J. Sakamoto, T. Nishino, H. Kawata, M. Yasuda, and Y. Hirai, "High aspect ratio nano mold fabrication by advanced edge lithography without CVD", *Microelectron. Eng.* 88 (2011) pp. 1992-1996, DOI:10.1016/j.mee.2011.02.001
 17. J. Sakamoto, T. Nishino, H. Kawata, M. Yasuda, and Y. Hirai, "25nm wide silicon trench fabrication by edge lithography", *Jpn. J. Appl. Phys.*, 50 (2011) 08KC03, DOI:10.1143/JJAP.50.08KC03
 18. J. Sakamoto, N. Fujikawa, N. Nishikura, H. Kawata, M. Yasuda, and Y. Hirai , "High aspect ratio fine pattern transfer using a novel mold by nanoimprint lithography", *J. Vac. Sci. Technol. B*, 29 (2011) 06FC15, DOI:10.1116/1.3662080.
 19. Kei Kobayashi, Shoichi Kubo, Hiroshi Hiroshima, Shinji Matsui, Masaru

- Nakagawa, "Fluorescent microscopy proving resin adhesion to a fluorinated mold surface suppressed by pentafluoropropane in step-and-repeat ultraviolet nanoimprinting", *Japanese Journal of Applied Physics*, 50, 06GK02-1-10 (2011) (DOI: 10.1143/JJAP.50.06GK02)
20. Shoichi Kubo, Yuko Sato, Yoshihiko Hirai, Masaru Nakagawa, "Resist pattern inspection using fluorescent dye-doped polystyrene thin films in reactive-monolayer-assisted thermal nanoimprint lithography", *Japanese Journal of Applied Physics*, 50, 06GK10-1-9 (2011) (DOI: 10.1143/JJAP.50.06GK10)
 21. Shuso Iyoshi, Makoto Okada, Tetsuya Katase, Katsuhiko Tone, Kei Kobayashi, Shu Kaneko, Yuichi Haruyama, Masaru Nakagawa, Hiroshi Hiroshima, and Shinji Matsui, "Step and Repeat Ultra Violet Nanoimprinting under Pentafluoropropane Gas Ambient", *Jpn. J. Appl. Phys.*, (accepted)
 22. Kenta Suzuki, Sun-Won Youn, Qing Wang, Hiroshi Hiroshima and Yasuhiro Nishioka, "Approach for Actual Line Width Measurement of 45 nm-hp UV-NIL Patterns by Extremely Shallow Si Etching", *Japanese Journal of Applied Physics*. (accepted)
 23. Hiroshi Hiroshima and Kenta Suzuki, "Throughput of UV nanoimprint in pentafluoropropane using spin coat films under thin residual layer conditions", *Japanese Journal of Applied Physics*. (accepted)
 24. Yoshinori Nagaoka, Ryosuke Suzuki, Hiroshi. Hiroshima, Hiroaki Kawata, Naoki Nishikura, Noboru Yamazaki, Takuya Iwasaki, Yoshihiko, Hirai, 'Simulation of the resist filling time in UV nanoimprint under condensable gas ambient' *Jpn. J. Appl. Phys.* (2012). (accepted).
 25. Akira Horiba, Masaaki Yasuda, Hiroaki Kawata, Makoto Okada, Shinji Matsui, and Yoshihiko Hirai, 'Impact of Resist Shrinkage and Its Collection in Nanoimprint Lithography' *Jpn. J. Appl. Phys.* (2012). (accepted).
 26. Cheol Min Yun, Shimpei Kudo, Koichi Nagase, Shoichi Kubo, and Masaru Nakagawa, "Silica/ultraviolet-cured resin nanocomposites for replica molds in ultraviolet nanoimprinting", *Jpn. J. Appl. Phys.* (2012). (accepted)
 27. Shu Kaneko, Kei Kobayashi, Yoshitaka Tsukidate, Hiroshi Hiroshima, Shinji Matsui, and Masaru Nakagawa, "Morphological changes in ultraviolet-nanoimprinted resin patterns caused by UV-curable resins absorbing pentafluoropropane", *Jpn. J. Appl. Phys.* (2012). (accepted)

(3-2) 知財出願

- ① 平成 23 年度特許出願件数(国内 3 件)
- ② CREST 研究期間累積件数(国内 12 件)